

RESIN COMPOSITION HAVING IMPROVED WELD STRENGTH AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP6136259

Publication date: 1994-05-17

Inventor: OYAMADA HIROSHI; YAKABE SADAYUKI

Applicant: ASAHI CHEMICAL IND

Classification:

- international: C08K5/09; C08L23/26; C08L77/00; C08K5/00;
C08L23/00; C08L77/00; (IPC1-7): C08L77/00;
C08K5/09; C08L23/26

- european:

Application number: JP19920291429 19921029

Priority number(s): JP19920291429 19921029

Report a data error here

Abstract of JP6136259

PURPOSE: To obtain a resin composition improved in weld strength having excellent heat-resistance, mechanical strength, sliding characteristics and moldability and useful for automobile part, etc., by mixing a specific melt mixture with a specific amount of a higher aliphatic carboxylic acid metal salt and molding the mixture. **CONSTITUTION:** The resin composition is produced by melting and mixing (A) 60-90 pts.wt. of a polyamide such as nylon 6 with (B) 10-40 pts.wt. of a polyolefin which is totally or partially modified with an acid anhydride such as acrylic acid anhydride and mixing the obtained melt mixture with (C) 0.1-3 pts.wt. of a higher aliphatic carboxylic acid metal salt such as calcium stearate.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-136259

(43)公開日 平成6年(1994)5月17日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 77/00	L Q S	9286-4 J		
C 0 8 K 5/09	K K V	7242-4 J		
C 0 8 L 23/26	L D A	7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平4-291429

(22)出願日 平成4年(1992)10月29日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72)発明者 小山田 洋

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(72)発明者 矢ヶ部 貞行

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 ウエルド強度の改良された樹脂組成物及びその製法

(57)【要約】

【構成】 (A) ポリアミド60～90重量部、(B) 全部または一部が酸無水物で変性されたポリオレフィン10～40重量部とを混合して得られる樹脂組成物100重量部及び(C) 高級脂肪族カルボン酸金属塩0.1～3重量部とからなる樹脂組成物。

【効果】 本発明で得られたポリアミド/ポリオレフィンアロイ樹脂組成物は、それぞれの樹脂の特徴を有し、耐熱性、機械的強度、摺動特性等の物性が良好であり、ウエルド強度、伸度が著しく向上しているうえ成形性に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリアミド60～90重量部、
(B) 全部または一部が酸無水物で変性されたポリオレフィン10～40重量部とを熔融混合して得られる樹脂混合物100重量部および(C) 高級脂肪族カルボン酸金属塩0.1～3重量部とからなるウエルド強度の改良された樹脂組成物。

【請求項2】 (A) ポリアミド60～90重量部と
(B) 全部もしくは一部が酸無水物で変性されたポリオレフィン10～40重量部とを熔融混合した後、該熔融混合物に(C) 高級脂肪族カルボン酸金属塩0.1～3重量部を混合し、成形することからなるウエルド強度の改良された樹脂組成物の製法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリアミド／ポリオレフィンアロイに関し、さらに詳しくはポリアミド／ポリオレフィンアロイを得る際に、高級脂肪族カルボン酸金属塩を少量配合し、成形する事によってそれぞれの特徴を併せ有し、ウエルド部の強度、伸度並びに成形性の改良されたポリアミド／ポリオレフィンアロイ成形体を得ることのできる樹脂組成物およびその製法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、ポリアミドとポリオレフィンを熔融混合し、ポリアミドの欠点である吸水による物性の低下、寸法変化を改良したり、ポリオレフィンの耐熱性向上を図る検討が行われてきたが、ポリアミドとポリオレフィンは、極性の違いなどにより単純に熔融混合しただけでは、相分離がおこりまったく商品価値の無い物となってしまう。これらを改良するためポリオレフィンと酸無水物とを反応させた変性ポリオレフィンをさらに添加すること(特開昭60-170665号公報)が行われている。しかし、この技術で得られた組成物は、成形品とした場合のウエルド強度・伸度が低く、ウエルド部が発生する成形製品用途においては、その使用が大きく制限されていた。

【0003】また、ポリアミド／変性ポリオレフィンアロイは、両者の反応を伴うため系全体として高粘度化し、射出成形、特に肉薄や大型の射出成形の場合、ショートショットやフローマークなどが発生しやすいなどの成形性に問題があり、これらを改良するため少量のカルボン酸化合物を添加し、任意の熔融粘度を得ようとする試みが行われている(特開平4-93353号公報)。しかし、熔融混合時にカルボン酸化合物を配合するとポリアミドと変性ポリオレフィンの熔融混合の際、ポリアミドの粘度低下が起こり、変性ポリオレフィンとの粘性がアンバランスとなるため充分な混合ができなく、結果としてウエルド強度、伸度、衝撃性の低下等を招くことになってしまうという問題もあった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記課題のウエルド部の強度、伸度並びに成形性が改良され、且つ優れた特性バランスを示すポリアミド／ポリオレフィンアロイ樹脂組成物からなる成形体を得ようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を解決するため鋭意検討の結果、ポリアミド／ポリオレフィンアロイのウエルド特性がそのモルフォロジーと関係していることに着目し、ポリアミドマトリックス中のポリオレフィン分散粒子のシェアによる変形を抑制することがウエルド特性を高め、そのためにはポリアミド、ポリオレフィン、高級脂肪族カルボン酸金属塩を一括して熔融混合するのではなく、ポリアミド、ポリオレフィンをいったん熔融混合し、更にこの混合物に高級脂肪族カルボン酸金属塩を配合し、成形することにより分散相であるポリオレフィンのウエルド部での配向を抑制でき、このことによりウエルド強度、伸度並びに成形性が著しく改良されることを見だし本発明を完成した。

【0006】すなわち、本発明は、(A) ポリアミド60～90重量部、(B) 全部または一部が酸無水物で変性されたポリオレフィン10～40重量部とを熔融混合して得られる樹脂混合物100重量部および(C) 高級脂肪族カルボン酸金属塩0.1～3重量部とからなる樹脂組成物であり、(A) ポリアミド60～90重量部と(B) 全部または一部が酸無水物で変性されたポリオレフィン10～40重量部とを熔融混合した後、該熔融混合物と(C) 高級脂肪族カルボン酸金属塩0.1～3重量部とを混合し、成形することからなる樹脂組成物の製法に関するものである。

【0007】本発明において(A)成分は、ポリアミドであり、具体的には、 ϵ -カプロラクタム、アミノカブロン酸、エナントラクタム、7-アミノヘプタン酸、11-アミノウンデカン酸、9-アミノノナン酸、 α -ピロリドン、 α -ピベリドンなどの重合体、ヘキサメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、などのジアミンとテレフタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカン二塩基酸、グルタル酸などのジカルボン酸とを重合せしめて得られる重合体または、これらの重合体、例えば、ナイロン4、6、7、8、11、12、66、69、610、611、612、6T(以下、Tはテレフタル酸を表す。)、6/66、6/12、6/6T、66/6Tなどを例示することができる。また、これらの混合物、共重合体を用いることもできるが、これらのうちナイロン6、66が好ましい。また、ポリアミドの分子量は、特に限定されるものではないが、通常は相対粘度(η_{rel})が1.5以上、好ましくは2.0以上に相当するものが用いられる。

【0008】本発明において(B)成分は、一部また

は、全部が酸無水物で変性されたポリオレフィンである。該ポリオレフィンは、変性ポリオレフィンと未変性ポリオレフィンとの混合物であっても良い。また、変性ポリオレフィンと未変性ポリオレフィンは、同種のポリオレフィンでも異なったものでも良い。変性ポリオレフィンを得るためのポリオレフィンとしては、プロピレンの単独重合体または、プロピレンにエチレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等の α -オレフィンとのブロックあるいは、ランダム共重合体、エチレンの単独重合体および他のオレフィンとの共重合体およびこれらの混合物等を挙げることができる。これらのポリオレフィンは、MFR (ASTM D1238に準ずる) 0.1~100 g/10分の範囲ものが望ましい。なお、上記のポリオレフィンには、ポリオレフィン系のエラストマー、例えば、エチレン・プロピレンラバー、エチレン・ブテンラバー、プロピレン・ブテンラバー、エチレン・プロピレン・ジエンラバー三元共重合体等を少量含有させたものであっても良い。

【0009】本発明の酸無水物とは、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、コハク酸、フマル酸、イタコン酸、ハイミック酸の無水物等を例示することができる。これらのうち、無水マレイン酸を用いるのが最も好ましい。上記(B)の変性ポリオレフィンを製造するためには、従来公知のいかなる技術を用いても良いがポリオレフィン、酸無水物、有機過酸化物をあらかじめ混合し、押出し機、バンバリーミキサー、ニーダー等を用いて溶融混合する方法が好適に採用される。ここで変性に使用される有機過酸化物としては、ジクミルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキセン-3、ラウロイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート等の有機過酸化物が好適に使用される。また、ポリオレフィンへの酸無水物の反応量はポリオレフィン100重量部に対して0.1~5.0重量部が好ましく、さらに好ましくは、0.5~2.0重量部である。

【0010】(A) ポリアミドと(B) 変性ポリオレフィンの配合量は、前者(A)が、60~90重量部、好ましくは、65~80重量部、後者(B)が、10~40重量部、好ましくは、20~35重量部である。ポリアミドの配合量が60重量部以下であるとポリオレフィンがマトリックス相となり、耐熱性が劇的に低下し、好ましくない。また、ポリアミドの配合量が90重量部以上になると吸水特性、衝撃性などの改良効果が認められなくなってしまう。

【0011】また、本発明において(C)成分は、高級脂肪酸カルボン酸金属塩であり、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸リチウム、ステ

アリン酸バリウム、ラウリン酸カルシウム、ラウリン酸バリウム、ラウリン酸亜鉛、モンタン酸ナトリウム、モンタン酸カルシウム等が例示できる。

【0012】高級脂肪酸カルボン酸金属塩の添加量としては上記(A)と(B)との合計に対して、0.1~3重量部であり、好ましくは、0.5~1.5重量部である。高級脂肪酸カルボン酸金属塩の配合量が0.1重量部以下であるとウェルド強度の改良効果が認められず、3重量部以上であるとポリアミドの分子量低下が激しく、そのため脆い材料となり、伸度の低下、衝撃性の低下を招いたり、成形時に成形品より高級脂肪酸カルボン酸金属が析出し、モールドデポジット等の悪影響をきたすため好ましくない。

【0013】本発明のポリアミド/ポリオレフィンの製法は、(A) ポリアミド、(B) 変性ポリオレフィンを従来公知の溶融混合装置例えば、押出し機、バンバリーミキサー、ニーダー等を用いて溶融混合した後、粒状体、粉体、粉碎体等とし、該粒状体等と(C) 高級脂肪酸カルボン酸金属塩を混合し、成形する方法以外にも、(A) ポリアミド、(B) 変性ポリオレフィンを押出し機等の溶融混合装置で混合する際、押出し装置の途中のシリンダー部に開いたベント口等を通じて(C) 高級脂肪酸カルボン酸金属塩を供給するサイドフィード形式等で混合し、成形することもできる。また、射出成形以外にも例えば、圧縮成形、押出し成形、スタンピング成形等の従来公知の成形方法を同様に行うことができる。

【0014】さらに、本発明の組成物は、(A)、(B)、(C)成分以外にも目的に応じてガラス繊維、タルク、マイカ、カオリン、セラミック繊維等の無機強化材、さらに、染料、顔料、充填剤、核剤、他の繊維状物、可塑剤、滑剤、カップリング剤、発泡剤、耐熱剤、耐候剤あるいは、難燃剤等を適量添加することもできる。

【0015】

【実施例】次に本発明を実施例、比較例によって更に詳細に説明する。なお、以下の各実施例において、使用した原材料、薬品を下記に示す。

①ポリアミド：ナイロン66 98%硫酸1%溶液で測定した相対粘度2.9、アミノ末端基 4.5×10^{-3} 当量/g

②変性ポリオレフィン：ポリプロピレン(旭化成(株))製ポリプロピレンホモポリマー、MFR=0.5 g/10分(10分)100重量部に対して無水マレイン酸(日本油脂(株)製 クリスタルMAN)0.5重量部、有機過酸化物(日本油脂(株)製 パーヘキサ25B)0.2重量部を添加し、ドライブレンドしたものを70mmφ単軸押出し機(L/D=30.5)にてシリンダー温度180℃、スクリュウ回転数80rpmで途中ベント孔より脱気を行いながら溶融混合し、樹脂ペレットを得た。得られたペレットのMFRは、35 g/10分であり、

得られたペレットを熱プレスし、赤外吸光分析による無水マレイン酸の吸収ピークを調べた結果、無水マレイン酸の反応量は、0.3重量%であった。

③ポリオレフィン；旭化成（株）製ポリプロピレン ホモポリマー、MFR=30g/10分

④ステアリン酸カルシウム；日本油脂（株）製カルシウムステアレートS

また、以下の各実施例において得られたポリアミド/ポリオレフィンアロイ樹脂組成物の各種物性は、次の試験方法を用いて測定した。

(1) 引張り強度、伸度；ASTM D-638に準じて引張り強度、伸度を測定した。なお、ウエルド部の引張り強度、伸度を測定する試験片は、図1に示す金型を用い、射出成形により成形した。

(2) 吸水率；射出成形により66×90×3mmの平板を成形し、成形直後に重量を測定した。この平板を23℃の水中に24時間浸漬した後、取り出し、乾燥した布で拭きあげ温度23℃、湿度50%RHの状態30分放置した。その後、再び重量を測定し吸水率を求めた。

(3) MFD（モールド・フロー・ディスタンス）

図2のようなMFD金型を用いて、東芝機械（株）製IS-50EP射出成形機でシリンダー温度280℃、射出圧力430Kg/cm²、射出速度50%、成形サイクル45秒/ショットの条件で成形し、樹脂の流動長さを測定した。

〔0016〕

〔実施例1〕

①ポリアミド6.5kg、②変性ポリオレフィン2.5kgおよび③ポリオレフィン1.0kgをブレンドしたものを、池貝鉄鋼（株）製PCM-30mmφ（L/D=17）押出し機を用いて熔融混合してペレット（長さ2~4mm太さ1~4mmの粒状物）を作成した。得られたペレットを5kgとり、これに④ステアリン酸カルシウム10gをドライブレンドし、東芝機械（株）製IS-50EP成形機にて各試験における試験片を作成した。この試験片を24時間デシケーター中に保管し、各種物性を測定したところ表1のような物性が得られた。

〔0017〕

〔実施例2〕

④ステアリン酸カルシウムを樹脂組成物5kgに対して25g添加する以外は、実施例1と同様の方法で試験片を作成し、測定を行ったところ表1のような結果を得た。

〔0018〕

〔実施例3〕

④ステアリン酸カルシウムを樹脂組成物5kgに対して45g添加する以外は、実施例1と同様の方法で試験片を作成し、測定を行ったところ表1のような結果を得た。

〔0019〕

〔実施例4〕

①ポリアミドを8.0kg、②変性ポリオレフィンを1.5kgおよび③ポリオレフィン0.5kgをドライブレンドし、熔融混合して得られたペレット5kgに対し、ステアリン酸カルシウム10gをドライブレンドし、実施例1と同様の方法で試験片を作成し、測定を行ったところ表1のような結果を得た。

〔0020〕

10 〔実施例5〕

①ポリアミド6.5kgと②変性ポリオレフィン3.5kgとをドライブレンドし、熔融混合して得られたペレット5kgに対し、④ステアリン酸カルシウム10gをドライブレンドし、実施例1と同様に試験片を作成し、測定を行ったところ、表1のような結果を得た。

〔0021〕

〔比較例1〕

①ポリアミド6.5kg、②変性ポリオレフィン2.5kg、③ポリオレフィン1.0kgおよび④ステアリン酸カルシウム50gを一括して混合し、熔融混合した後、得られたペレットを成形して試験片を作成し、測定を行ったところ表2のような結果を得た。

〔0022〕

〔比較例2〕

④ステアリン酸カルシウムを加えない以外は実施例1と同様の方法で試験片を作成し、測定を行ったところ表2のような結果を得た。

〔0023〕

〔比較例3〕

30 ④ステアリン酸カルシウムを樹脂組成物5kgに対して、2.5g添加する以外は、実施例1と同様に試験片を作成し、測定を行ったところ表2のような結果を得た。

〔0024〕

〔比較例4〕

④ステアリン酸カルシウムを樹脂組成物5kgに対して、200g添加する以外は、実施例1と同様に試験片を作成し、測定を行ったところ表2のような結果を得た。

40 〔0025〕

〔比較例5〕

①ポリアミドを5.0kg、②変性ポリオレフィンを4.0kgおよび③ポリオレフィン1.0kgをドライブレンドする以外は、実施例2と同様に試験片を作成し、測定を行ったところ表2のような結果を得た。

〔0026〕

〔比較例6〕

①ポリアミドを6.5kgと③ポリオレフィン3.5kgとをドライブレンドする以外は、実施例2と同様に試験片を作成し、測定を行ったところ表2のような結果を得た。

得た。
〔0027〕

7

(5)

特開平6-136259

8

＊〔表1〕

＊

		実施例				
		1	2	3	4	5
組成	ナイロン66	[重量%]	65	65	65	65
	変性ポリオレフィン	[重量%]	25	25	25	35
	ポリオレフィン	[重量%]	10	10	10	—
	ステアリン酸カルシウム #1 [PHR]	0.2	0.5	0.8	0.2	0.2
	製造方法 #2	A	A	A	A	A
特性	引張り強度	[kg/cm ²]	590	590	590	590
	引張り伸度	[%]	30	28	27	35
	ウエルト	[kg/cm ²]	590	590	590	590
	引張り伸度	[%]	7	10	10	12
	吸水率 (23℃水中24hrs)	[%]	0.4	0.4	0.4	0.4
MFD		[cm]	20	22	24	16

#1: 樹脂100重量部に対する割合。

#2: A; ポリアミド、ポリオレフィンを溶融混合後、該混合物に更にステアリン酸カルシウムを混合し、成形する方法。

B; ポリアミド、ポリオレフィン、ステアリン酸カルシウムを同時に溶融混合する方法。

〔0028〕

〔表2〕

		比較例				
		1	2	3	4	5
組成	ナイロン66	[重量%]	65	65	65	50
	変性ポリオレフィン	[重量%]	25	25	25	40
	ポリオレフィン	[重量%]	10	10	10	10
	ステアリン酸カルシウム #1 [PHR]	0.5	—	0.05	4.0	0.5
製造方法 #2		B	A	A	A	A
特性	引張り強度	[kg/cm ²]	560	590	590	430
	引張り伸度	[%]	16	30	30	18
	ウエルド	[kg/cm ²]	500	540	540	210
	引張り強度	[%]	4	3	3	2
	吸水率 (23℃水中24hrs)	[%]	0.4	0.4	0.4	0.3
	MFD	[cm]	20	10	11	22

#1: 樹脂100重量部に対する割合。

#2: A; ポリアミド、ポリオレフィンを溶融混合後、該混合物に更にステアリン酸カルシウムを混合し、成形する方法。

B; ポリアミド、ポリオレフィン、ステアリン酸カルシウムを同時に溶融混合する方法。

比較例		比較例
6		6
組 成	ナイロン 66	[重量%]
	変性ポリプロピレン	[重量%]
	ポリプロピレン	[重量%]
	ステアリン酸カルシウム	*1 [PHR]
	製造方法*2	A
特 性	引張り強度	[kg/cm ²]
	引張り伸度	[%]
	ウエルド	[kg/cm ²]
	引張り伸度	[%]
	吸水率 (23℃水中24hrs)	[%]
MFD		[cm]
		26

*1: 樹脂 100 重量部に対する割合。

*2: A; ポリアミド、ポリオレフィンを熔融混合後、該混合物に更にステアリン酸カルシウムを混合し、成形する方法。

B; ポリアミド、ポリオレフィン、ステアリン酸カルシウムを同時に熔融混合する方法。

【0030】

【発明の効果】本発明で得られたポリアミド/ポリオレフィンアロイ樹脂組成物は、それぞれの樹脂の特徴を有し、耐熱性、機械的強度、摺動性等の物性が良好であり、ウエルド強度、伸度が著しく向上しているうえ成形性に優れているため、エンジニアリング樹脂として自動車部品、例えば、ラジエータータンク、ホイールカバー、ロッカーカバー、サイレンサー、ヘッドランブリフレクター、コネクター、リレーブロック、ジャンクションブロック、ファスナー、自動二輪車用部品として、例えば、レッグシールド、フェンダー、メーターパイザー、サイドカバー、ステップ、ボディーカバー、風防カ

バー等、さらに電気・電子部品として例えば、コネクター、ポンプのハウジング等に幅広く使用される。

【図面の簡単な説明】

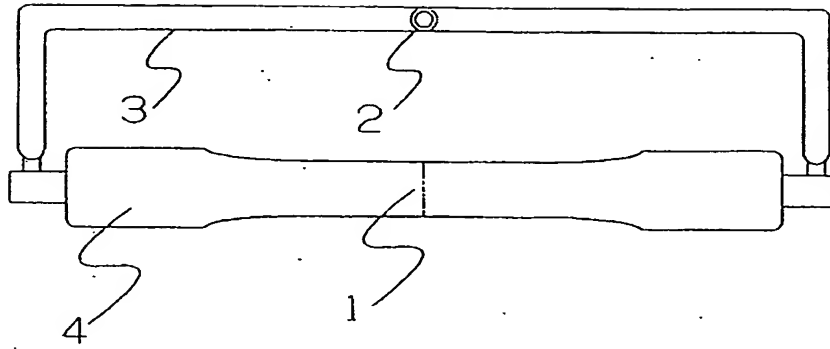
40 【図1】本発明の実施例、比較例に供するウエルド部の強度・伸度測定用試験片金型の平面図である。

【図2】本発明の実施例、比較例に供するMFD測定用金型の平面図である。

【符号の説明】

- 1 ……ウエルド部
- 2 ……スプルー
- 3 ……ランナー
- 4 ……試験片

【図1】



【図2】

